

⑫公表特許公報(A)

平3-505843

⑬公表 平成3年(1991)12月19日

⑭Int.Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	審査請求 未請求	⑮特許出願公表
B 01 J 20/26	A	2104-4G	予備審査請求 有	部門(区分) 2 (1)
A 23 L 3/3436		6977-4B		
B 01 D 53/14	B	8816-4D*		

(全5頁)

⑭発明の名称 酸素を捕捉するためのポリマー組成物

⑮特 願 平1-507935

⑯出 願 平1(1989)7月6日

⑭翻訳文提出日 平3(1991)1月11日

⑮国際出願 PCT/SE89/00387

⑯国際公開番号 WO90/00578

⑰国際公開日 平2(1990)1月25日

優先権主張 ⑭1988年7月11日 ⑮スウェーデン(SE) ⑯8802609-1

⑭発明者 フランドセン, エリック ⑮デンマーク国, デーカー-5260・オーデンセ・エス、シブヘイエウ
エイ・130

⑭出願人 アー/エス・ハウストルツブ・ ⑮デンマーク国, デーカー-5550・ランゲスコフ、ポスト・ポツク
プラスティック ス・24 (番地なし)

⑭代理人 弁理士 川口 義雄 外4名

⑭指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1) ガスが満たされた容器を含むシールされた包装容器中の商品の保存性を増すために酸素を捕捉するポリマー組成物であって、活性成分として分子状酸素と結合することができる金属化合物を含み、固体を形成する性質を有する金属イオンと、該金属イオンが金属錯体として結合しているポリマーとから本質的に成る組成物。

2) 該金属化合物が、該ポリマーに由来する配位子を有する金属錯体である、請求項1記載の組成物。

3) 該ポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドである、請求項1記載の組成物。

4) 該金属イオンが、鉄、コバルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム族金属、銅またはマンガンである、請求項1記載の組成物。

5) ポリマーを還流条件の間に導入性溶媒組成物中に含まれる金属化合物によって処理して酸素を消費する能力を有する活性成分を得ることから成る、シールされた容器に添加されて該容器中に含まれる商品の保存性を増すのに適したポリマー組成物を製造する方法。

6) 該ポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドであ

る、請求項5記載の方法。

7) 該金属化合物が、鉄、ニッケル、コバルト、銅またはマンガンのハロゲン化合物である、請求項5記載の方法。

8) 該ポリマーが、粒状またはペレットとして形成されている、請求項5記載の方法。

9) 酸素を含むガスによって満たされた空間を有するシールされた包装容器中に含まれる商品の保存性を増す方法であって、活性成分として分子状酸素と結合することができる金属化合物を含み、そして固体を形成する性質を有する金属イオンと、該金属イオンが金属錯体として結合しているポリマーとから本質的に成るポリマー組成物を有効に機能するように該空間と組み合わせることから成る方法。

10) 該組成物を酸素透過性の封入材中に入れて該空間中に導入する、請求項9記載の方法。

11) 該金属イオンが、鉄、コバルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム金属、銅またはマンガンである、請求項9記載の方法。

特表平3-505843 (2)

明細書

詫素を消臭するためのポリマー組成物

本発明は、シールされた包装容器中に含まれる商品の保存性(持ちのよさ)を増すのに適当なポリマー組成物、該組成物を製造する方法、及び該組成物の使用方法に関する。

充填されてシールされた包装品中には、通常詫素を含むガスによって満たされている上部空間がある。包装容器が、詫素に敏感な成分、即ち詫素と反応して製品の性質または特性を変えてしまう可能性のある成分から成るかまたはこのような成分を含む製品によって充填されている場合、包装された内容物が該ガスで満たされた空間中に存在する詫素にさらされる程度ができる限り少ないとすることが重要である。特に、詫素に敏感な乾燥製品、例えば、コーヒー、スパイス、粉末または液状の形の医薬製剤などを含む包装品の場合には、製品に対する該上部空間の容積(そして結果的には詫素の量)の割合が比較的大きいことが多い。したがって、このような場合には、該上部空間中に存在する詫素を、包装品に影響しない簡単なやり方で減少または排除することができる手段を施すことが最も望ましい。もちろん、このような手段はまた、包装容器がシールされた後で、例

えば、包装が開かれて再シールされたとき、または包装容器が詫素に対して透過性である材料、例えば、プラスチックまたは紙/紙で製造されている場合、上部空間に入る詫素とも反応する。

本発明の目的は、シールされた包装品の上部空間で有効に機能するように該空間内に組み込むことができて、その結果、包装された製品が上部空間中の詫素の存在によって影響されないようにすることができる組成物を提供することである。

本発明の組成物は、該上部空間中に存在する詫素を減少または排除するのに効果的である。さらに本発明によると、透過性のカバー、例えばネット、バッグまたは袋状物中に該組成物を入れ、これを放送容器に入れる。また、本組成物は、該前記(詫素含有)ガスで満たされた空間、即ち紙して該上部空間中に導入される。

本発明は、ある種の(非遷移金属の)金属錯体が、詫素と結合し、そして該空間から分子状詫素を排除する能力を有するという知見、およびポリマーと複合させてこの錯体を利用することに基づくものである。

これらのポリマーは熱可塑性樹脂、好ましくはポリアミ

ド及びコポリアミドから成り、ここでコポリアミドとはポリアミド及びその他のポリマーのコポリマーから成る。ポリアミドは、芳香族及び脂肪族でよく、例えばポリ-*m*-キシリレン-アジパミドまたはナイロン6、6でよい。ポリアミドの好ましいグループはMXナイロンである。これらは、*m*-キシリレンジアミン单體または*m*-キシリレンジアミン及び結果の30%未満の量で*p*-キシリレンジアミンを含むキシリレンジアミン混合物と、6~10の炭素原子を有する*m*-脂肪族ジカルボン酸から得られる構造単位を少なくとも70モル%含むポリマーである。

これらのポリマーの例としては、ホモポリマー例えはポリ-*m*-キシリレンアミド、ポリ-*m*-キシリレンセバカミド及びポリ-*m*-キシリレンスペラミド、コポリマー例えは*m*-キシリレン/*p*-キシリレンアジパミドコポリマー、*m*-キシリレン/*p*-キシリレンビペラミドコポリマー及び*m*-キシリレン/*p*-キシリレンアゼラミドコポリマー、並びにこれらのホモポリマーまたはコポリマー成分及び脂肪族ジアミン例えはヘキサメチレンジアミン、環状ジアミン例えはビペラジン、芳香族ジアミン例えは*p*-ビス(2-アミノエチル)ベンゼン、芳香族ジカルボン

酸例えはテレフタル酸、ラクタム例えは*ε*-カプロラクタム、*ω*-アミノカルボン酸例えは*ω*-アミノ-ヘプタン酸(heptole acid)及び芳香族アミノカルボン酸例えは*ω*-アミノ安息香酸のコポリマーがある。

これらのMXナイロンには、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610及びナイロン11のようなポリマーを配合してもよい。

以下では本発明をポリアミドに開拓して説明するが、本発明はそれに限定されない。

本発明によるポリマー組成物の効果、即ち詫素を消費するその能力は、“詫素捕獲剤”効果または単に“捕獲剤”効果と呼ばれる。この効果を達成するための必要条件の一つは活性金属錯体の生成であると理論付けられる。この活性金属錯体は、ポリマーが、金属イオンに配位結合する能力を有する基及び/または原子を含み、かつポリマーの-または複数の基が、これらの基及び/または原子がこの金属イオンに対して正しい位置で存在する立体配座を達成することができる場合にのみ可能である。もう一つの必要条件は、活性金属錯体を形成する能力を有する金属イオンが、分子構造中で錯体の形成が可能である位置に存在すること

特表平3-505843 (3)

である。金属錯体は、ポリマー中に存在する基及び/または原子に由来するかまたはそれらから形成される配位子を有する。

活性金属錯体の効果は、配位結合する酸素分子が、高度に酸化性のイオン、例えば超酸化物または過酸化物のイオンに変換されるという点で不可逆的であると信じられる。これらの高度に酸化性のイオンは、これらを含む“有機”プラスチック相中でさらに反応する。

上に述べた理論(本発明はこれに拘束されるわけではないが、本発明を説明し得る)に関して、この理論は技術的というよりはむしろ学問的なものであること、そして主要な特徴は、酸素を含む環境が有効である応用において酸素を消費する(捕捉する)本ポリマー組成物の能力であることを説明することができる。

本発明の好ましい実施態様によれば、ポリアミドまたはコポリアミドは、以下の金属イオン:コバルト、ニッケル、鉄、パラジウム族金属、即ちルテニウム、ロジウム、パラジウム;白金族金属、即ちオスミウム、イリジウム、白金;鋼またはマンガンの少なくとも一つと一緒に使用される。これらの中では、鉄及びコバルトが好ましく、コバルトが

本発明による方法を実施する際の導光性溶媒組成物は、单一の溶媒または溶媒混合物(それらのすべてが導光性である必要はない)でよい。

好ましい実施態様によれば、溶媒はエタノール、好ましくは96%エタノールである。

好ましくは粒状化またはペレット化されているポリマーを、導光性組成物中に溶解されたまたはスラリー状態で懸濁された金属化合物と共に、本組成物の活性な酸素消費(捕捉)成分を生成させるのに十分な時間、還流させる。還流が行われる時間は、各々の場合に当面者によって容易に決定され、本発明にとって臨界的な意味はない。

本発明のなおもう一つの好ましい実施態様によれば、金属化合物は、上で懸濁した金属、特に鉄、コバルト及びニッケルの塩、好ましくはハロゲン化物、特に塩化物から成る。これらの金属、即ち鉄、コバルト及びニッケル、パラジウム族金属及び白金族金属は、周期表中の周期1、2及び3に属する遷移金属と呼ばれる。適切な塩の選択は、活性成分を製造するのにかかる時間が金属塩の溶解度に対して比例的に減少するという点で溶媒組成物中の溶解度に依存する。金属化合物のアニオンは、無機、例えば塩化物でも

もっとも好ましい。

本発明の組成物中には、常用され、しかも実質的に捕捉効果に影響しない二次的な成分が存在することができる。このような成分の例は、乾燥剤、遮光防止剤(anti-oggling agent)、染料、香料、光吸収剤などである。

本発明のもう一つの好ましい実施態様によれば、本組成物は、粒子、例えば顆粒及びペレットの形で存在する。通常は球または小さな円柱としてのペレットが、主にそれらの安定性(durability)のためにもっとも好ましい。

粒子のサイズは臨界的ではないが、効果的な結果を得るためにには0.001~0.05cm³の範囲が好ましい。上部空間の容積に対する粒子の量は、酸素による劣化に対する商品の感受性の函数であり、一般に、上部空間中に存在する粒子の容積は、本組成物を除いた上部空間容積の1~50パーセントであるべきである。

本発明の別の目的は、本ポリマー組成物を製造する方法を提供することである。

本発明の方法は、好ましくは粒子の形のポリマーを、導光性溶媒組成物中に溶解したまたはスラリー状態の金属化合物によって処理することから成る。

または有機、例えば酢酸等しくはステアリン酸でもよい。

実施例及び本発明による組成物の酸素捕捉効果を示すために行われた実験に関して、以下に本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

ペレットの形の500gのナイロン6.6("Ultramid",BASF)を、0.24g/gの濃度の酸化コバルト(CoCl₂·6H₂O)の500mlのエタノール性水溶液と共に約24時間還流した。述べた時間の間の還流の後で、ペレットを乾燥したところ、コバルトが7000ppm(平均値)の量で存在することが判明した。

実施例2

実施例1の方法を繰り返したが、ポリ-エキシリレン-アジパミド("MXD6"という名前で日本の三井瓦斯化学株式会社によって製造・販売されているポリマー)をナイロン6.6の代わりに使用した。得られた乾燥ペレットのコバルト含量は4500ppm(平均値)に達した。溶媒中の酸化コバルトの濃度及び溶媒の量とポリアミドの量との間の割合を増加させることにより、15,000ppmのコバルト含量を有するナイロン6.6のペレットを実施例1に従って、そして8000ppmのコバルト含量を有するポリ-エキシリレン-アジパミドを用いて同様の方法で得られた。

シリレンーアジパミドのペレットを実施例2に従って製造した。実施例1及び2による充填されたペレットを検査したところ、ポリマーは金属イオンによって飽和されていなかった。

実施例3

0.24g./mlの濃度の金属化合物溶液(それぞれ塩化鉄及び塩化ニッケル)を用いて実施例2の方法を繰り返した。ポリマーは“MXD6”であった。ポリアミドの量に対して溶液の量を変えることによって、様々な金属含量を有するペレットを製造した。

実施例4

実施例1の方法を繰り返したが、パラジウム族並びに白金族に属する金属即ちそれぞれルテニウム、ロジウム及びパラジウム並びにオスミウム、イリジウム及び白金の種々の塩を使用した。

本発明による組成物を含む密封シールされたカンの中の酸素含量を測定する実験。

実施例1に従って製造された7000ppmのコバルトを含むナイロン6.6から成るペレット及び実施例2に従って製造された4500ppmのコバルトを含むポリーアーリシリレン

とによって、そして本ポリマー組成物と上部空間との接觸表面を増加させることによって増加させることができる。

特表平3-505843 (4)

—アジパミドから成るペレットを、二重壁の金属の壁によってシールされた金属のカン中に詰めた(40g/50mlカン)。ペレットのサイズは0.01~0.02cm³でありそして上部空間の容積は33~35cm³であった。酸素含量のガスクロマトグラフの測定のためのサンプルは、充填の直後、2週間後及び4週間後に上部空間から取った(1カンあたり1サンプル)。結果を表1に示す。

ポリマー	金属錠体	酸素含量%		
		充填直後	2週間後	4週間後
ポリーアーリシリレン	Co	20.4	20.4	10.2
アジパミド				
ナイロン6.6	Co	18.5	19.6	5.8
		3.4	3.4	0.3
		0.3	0.3	0.3

従来品であり、したがって本発明の範囲外である粒子状ポリマー(錠体、ペレット)が充填されたカンから取った²⁰対応サンプルは、上部空間中の酸素含量に関して何ら変化を示さなかった。本発明によって得られる効果(表1から明らか)は、ポリマー中の金属イオン濃度を増加させること

国際特許報告	
International Application No. PCT/SE89/00307	
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER In seven classifications limited only, namely (a) according to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC	
C 08 L 77/00, C 08 K 3/10, B 43 B 33/19	
2. RELATED DOCUMENTS	
International Publications, International Applications, Publications, Publications from National Offices, National Publications, National Applications, National Publications from National Offices, National Applications from National Offices	
Correspondence Address	
Correspondence Address	
IPC 4 A 23 L; B 63 B; B 65 D; C 08 K; C 08 L	
International Publications from which International Application is derived and National Publications from which National Application is derived	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE PRIOR ART	
List of documents, "see description, where appropriate, of the relevant passages" (Reference to Document No. 1)	
1. DE 62, 1 933 997 (ALLIED CHEMICAL CORP.) 1,3,4 26/02/1970 A GB, 1324586 SE, 3565526	
2. GB, A, 2 169 396 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 1,3,4 6/09/1977 B BE, 818561 NL, 7601519 FR, 2300782 DE, 2605796 LU, 399284 AT, 350798 SE, 7601643	
3. Chemical Abstracts, Vol 91, (1979) 1,2,3,5 abstract No 580358, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 36,287	
4. US, A, 4 304 466 (EISHUN TSUCHIDA ET AL.) 1-4	
4. International Publications, "see description, where appropriate, of the relevant passages" (Reference to Document No. 1)	
5. DOCUMENTS CITED AS PRIOR ART	
List of the prior documents of the International Search	
6. USES	
Name of the Author/Name of the International Search Agent 1989-09-08 International Search Authority Swedish Patent Office Signature of Author/International Search Agent Sven Pettersson Signature of International Search Agent Sven Pettersson Date of filing of the International Search Report 1990-09-11	

International Application No. PCT/SE89/00387

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		DOCUMENTS FILED UNDER SUBSTANTIAL
Country:		Country or Organization with respect to which application is filed or filed elsewhere
Y	1 August 1978 NL, 7802907 DE, 2311086 FR, 2378715 GB, 1899442 JP, 50122383 JP, 50136681	9-11
Y	EP, Al, 0 093 826 (AMERICAN CAN COMPANY) 20 July 1983	9-11
Y	US, A, 4 384 972 (MACHIRU NAKAMURA ET AL)	9-11
6	36 May 1983 GB, 2000631 FR, 2378715 DE, 2327247 JP, 34008740 CA, 1093670 AU, 513140 SE, 7807013 SI, 437653 DE, 34008740 JP, 34008740 JP, 34132266	

Form PCT/ISA/09 (1st March 1985) 2nd

第1頁の続き

⑤Int. Cl.

B 65 D 65/40
C 08 L 3/10
77/00

識別記号

KKQ
LQY

序内整理番号

G
9028-3E
6770-4J
9053-4J

⑥発明者 マゾーネ, ロランド

デンマーク国、デーカー-5466・アスペルツブ、ストランドギデン・27

⑦出願人 アーノエス・ペー・エル・エム・ハウストルツブ・ホウルディング

デンマーク国、デーカー-5000・オデンセ・セー、ナエスピベイ・20

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公表番号】特表平3-505843

【公表日】平成3年(1991)12月19日

【年通号数】

【出願番号】特願平1-507935

【国際特許分類第6版】

B01J 20/26

A23L 3/3436

B01D 53/14

B65D 65/40

C08L 3/10 KQK

77/00 LQY

[F I]

B01J 20/26 A 9538-4D

A23L 3/3436 7432-4B

B01D 53/14 B 9538-4D

B65D 65/40 G 0333-3E

C08L 3/10 KQK 9362-4J

77/00 LQY 9286-4J

手 続 補 正 書

請求の範囲

特許庁長官 岸川佑一 様

平成8年5月13日

1. 事件の表示 平成1年特許出願第507935号

面

2. 発明の名前 膜構を形成するためのポリマー組成物

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

名 称 アーノエス・ハウストルツプ・プラスティーク
(ほか1名)4. 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番11号 山田ビル
(郵便番号 160) 電話 (03) 3354-8423
(6200) 井理士 岸川 佑一 様
(ほか4名)

5. 補正命令の日付 平成8年5月13日

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象 請求の範囲及び明細書

8. 補正の内容

(1) 膜構の範囲を別紙の通り補正する。
(2) 明細書第2頁第13行目に「放送」とあるのを「包装」と補正する。--

(1) 膜素を含むガスが満たされた空間を有するシールされた包装容器中に含まれる商品の保存性を、分子状膜素と結合することができる金属化合物を前記空間と機械的に組み合わせて前記空間中に存在する分子状膜素を捕捉することにより却す方法であって、前記化合物が錯体を形成する性質を有する金属イオンと該金属イオンが金属錯体として結合しているポリアミドまたはコポリアミドとから本質的に成り、前記金属錯体が前記金属イオンと、前記ポリマーに由来する基及び/または反応により形成されていることを特徴とする方法。

(2) 金属が鉄、コバルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム族金属、銅またはマンガンである請求項1に記載の方法。

(3) 金属錯体が酸素透過性の封入材中に入れて前記空間中に導入する請求項1に記載の方法。

(4) 金属錯体が粒状またはペレットとして形成されている請求項1に記載の方法。